

© EPODOC / EPO

PN - JP9278813 A 19971028
 PD - 1997-10-28
 PR - JP19960114418 19960412
 OPD- 1996-04-12
 TI - PHOTOPOLYMERIZATION **INITIATOR**, ENERGY RADIATION **CURABLE COMPOSITION** CONTAINING THE SAME AND CURED PRODUCT THEREOF
 IN - TANIGUCHI NOBUO; WADA MORIO; YOKOSHIMA MINORU
 PA - NIPPON KAYAKU KK
 EC - C08F2/50
 IC - C08F2/50 ; C08F16/32 ; C08G59/18 ; C08G59/68

© WPI / DERWENT

TI - Photo:polymerisation **initiators** for energy ray-**curable compositions** - comprise **sulphonium** salts, and are used for paints, coating agents etc.

PR - JP19960114418 19960412
 PN - JP9278813 A 19971028 DW199802 C08F2/50 009pp
 PA - (NIPK) NIPPON KAYAKU KK
 IC - C08F2/50 ; C08F16/32 ; C08G59/18 ; C08G59/68

AB - J09278813 **Sulphonium** salts of formula (I) are new; (where X = group of formula (II) (where R₆ - R₁₅ = H, halogen, nitro, alkoxy, 1-20 C aliphatic group opt. containing OH, ether, ester, (meth)acryloyl, epoxy or allyl group, phenyl, phenoxy or thiophenoxy); R₁ - R₃ = opt. ether, ester or carbamoyl group-containing 1-20 C aliphatic group, cyclohexyl, halogenated phenyl, cyanophenyl, nitrophenyl, alkylphenyl, alkoxyphenyl, benzyl, halogenated benzyl, cyanobenzyl, nitrobenzyl, alkylbenzyl, alkoxybenzyl or group of formula (III) (R₁₆ = H, 1-5C alkyl, 1-5C alkoxy, nitro or cyano); R₄, R₅ = H, 1-5C alkyl, 1-5 C alkoxy, nitro or cyano; n = 1-10; m = 1-4; Z = formulae MQp(IV), MQp-1(OH) (V) or BYaRb (VI) (M = P, B, As or Sb; Q = halogen; p = 4-6; B = boron; a, b = 4-6, a+b = 4; Y = halogen (particularly Cl or F) in the case of a = 0-3; in the case of a = 0-2, Y may be OH; R = phenyl substituted by at least one electron-attractive group e.g. CF₃, NO₂, CN, or at least 2 halogen (particularly F)-substituted phenyl)).

- USE - Energy ray-**curable compositions** containing (A) cation-polymerisable substances and (B) photopolymerisation **initiators** consisting of the **sulphonium** salts of formula (I) (the **curable compositions** and the photopolymerisation **initiators** are claimed) are used for paint, coating agent, **ink**, resist, liquid resist, adhesive, moulding material, casting material, putty, glass fibre-impregnating agent and gap-filling adhesive.

- ADVANTAGE - The **curable compositions** have good compatibility, storage stability, transparency, curability and form cured coat film having fine lustre and small colouring and provide cured products having good physical properties.

- (Dwg.0/0)

OPD- 1996-04-12
 AN - 1998-014753 [02]

© PAJ / JPO

X: 1, 7, (8-11)

PN - JP9278813 A 19971028
 PD - 1997-10-28
 AP - JP19960114418 19960412
 IN - TANIGUCHI NOBUO; WADA MORIO; YOKOSHIMA MINORU
 PA - NIPPON KAYAKU CO LTD
 TI - PHOTOPOLYMERIZATION **INITIATOR**, ENERGY RADIATION **CURABLE COMPOSITION** CONTAINING THE SAME AND CURED PRODUCT THEREOF

- AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an only slightly colored energy radiation-curable compsn. excellent in compatibility, storability, curing properties and gloss by incorporating a photopolymn. initiator comprising a specified Sulfonium salt into a cationically-polymerizable substance.
- SOLUTION: A Sulfonium salt of formula I (wherein X is a group represented by formula II; R<6> to R<15> are each H, a halogen, nitro group, an alkoxyl group, a 1-20C aliphatic group, phenyl group, phenoxy group or thiophenoxy group; R<1> to R<3> are each a 1-20C aliphatic group, cyclohexyl group, substituted phenyl group, benzyl group, a substituted benzyl group, or a group represented by formula III; R<16> is H, a 1-5C alkyl group, an alkoxyl group, nitro group or cyano group; R<4> and R<5> are the same as R<16> ; n is 1 to 10; m is 1 to 4; Z is a group represented by formula IV, V or VT; M is P, B, As or Sb; Q is a halogen; P is 4 to 6; a and b are each 0 to 4 and a+b is 4; Y is halogen or OH group; and R is CF₃, NO₂, CN or phenyl group substituted with at least two halogen atoms) is used as the photopolymn. initiator.
- I - C08F2/50 ;C08F16/32 ;C08G59/18 ;C08G59/68

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-278813

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 2/50	MDN		C 0 8 F 2/50	MDN
16/32	MLA		16/32	MLA
C 0 8 G 59/18	NLE		C 0 8 G 59/18	NLE
59/68	NKL		59/68	NKL

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-114418

(22) 出願日 平成8年(1996)4月12日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 谷口 信雄

埼玉県浦和市井沼方263

(72) 発明者 和田 盛雄

広島県深安郡神辺町道上2705-2

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野台4-6-32

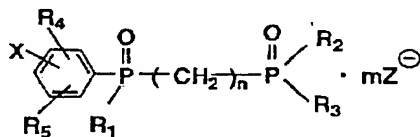
(54) 【発明の名称】 光重合開始剤、これを含有するエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 相容性、保存安定性が良好で、透明性に優れ、硬化塗膜の光沢が良好で着色が少なく、優れた物性の硬化物を得ることができる新規な光重合開始剤、これを含有する樹脂組成物を提供する。

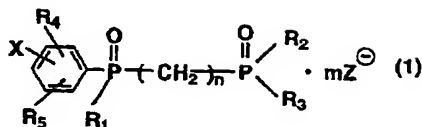
【解決手段】 カチオン重合性物質と式

【化1】

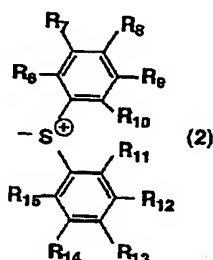


で示される特定のスルホニウム塩である光重合開始剤を含有するエネルギー線硬化性組成物。

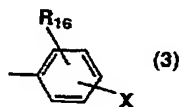
【特許請求の範囲】
【請求項1】式(1)
【化1】



【式中、Xは式(2)で示される基
【化2】



(式中、 $R_1 \sim R_{11}$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{10}$ の構造中に、水酸基、エーテル基、エステル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基あるいは、アリル基を有していても良い脂肪族基、フェニル基、フェノキシ基およびチオフェノキシ基のいずれかから選択された基である。)であり、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ $C_1 \sim C_{10}$ の構造中にエーテル基、エステル基、カルバモイル基を有していても良い脂肪族基、シクロヘキシル基、ハロゲン化フェニル基、シアノフェニル基、ニトロフェニル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基、ベンジル基、ハロゲン化ベンジル基、シアノベンジル基、ニトロベンジル基、アルキルベンジル基、アルコキシベンジル基及び式(3)で示される基、
【化3】



(式中、 R_{16} は、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルコキシ基、ニトロ基及びシアノ基のいずれかから選択された基であり、Xは式(1)中のXと同一である。)のいずれかから選択された基であり、 R_4 及び R_5 は、それぞれ水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルコキシ基、ニトロ基及びシアノ基のいずれかから選択された基であり、 n は1~10、 m は1~4、 Z は式(4)、式(5)または式(6)
【化4】

(2)

特開平9-278813

2

MQp (4)

MQp-1(OH) (5)

BYaRb (6)

(式中、Mは、リン原子、ホウ素原子、ヒ素原子またはアンチモン原子であり、Qはハロゲン原子であり、 p は4~6の整数であり、Bはホウ素原子、 a 及び b は0~4の範囲の整数であり、ここで $a+b$ は4であり、記号Yは、 a が0~3である場合にはハロゲン原子(塩素又は弗素)を表わし、また、 a が0~2である場合にはOH基を表わすこともできる。 R は CF_3 、 NO_2 、 CN 等のような少なくとも1個の電子吸引基で置換されたフェニル基又は少なくとも2個のハロゲン原子(特に弗素)で置換されたフェニル基を表わす。)で示されるスルホニウム塩。

【請求項2】前記式(1)で示されるスルホニウム塩からなる重合開始剤(B)

【請求項3】カチオン重合性物質(A)と請求項2記載の光重合開始剤(B)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

【請求項4】請求項3記載の組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な特定の構造を有するスルホニウム塩、それからなる光重合開始剤、これを含むエネルギー線の照射により硬化が可能なエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】光重合性組成物は印刷インキ、塗料、コーティング、液状レジストインキ等の分野において、省エネルギー、省スペース、無公害性等の要請から盛んに研究され、実用化が検討されてきた。しかしこれらの研究の大部分は二重結合のラジカル重合反応に基づくものであった。カチオン重合性物質、例えばエポキシ樹脂は、物性的には優れた材料であるが光重合をさせることは困難で、今までアクリル変性することにより二重結合を導入した材料が主に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】光によりエポキシ樹脂を硬化されるのに、例えば米国特許第3794576号には感光性芳香族ジアゾニウム塩を光重合開始剤として使用し照射により光重合開始剤を分解し、ルイス酸を放出することによりエポキシ樹脂を重合する方法が提案されている。しかしながら芳香族ジアゾニウム塩は光分解によりルイス酸と同時に窒素ガスを放出し、そのためにエポキシ樹脂の膜厚が15 μ 以上になると塗膜が発泡し、厚塗りの用途には適しない。更に、又、エポキシ樹脂との混合物は光が存在しない時でも、徐々に硬化が進行する等、保存安定性に問題があり、一液性の組成物と

はいえない。上記のジアゾニウム塩系開始剤の欠点を克服すべく、種々検討がなされ、厚塗り性及び保存安定性の改良された技術として芳香族スルホニウム塩系や芳香族ヨードニウム塩系開始剤及びそれらを含有する硬化性樹脂組成物が特公昭52-14278号公報、特公昭52-14277号公報、特開昭54-53181号公報、特公昭59-19581号公報等に開示されている。しかしながら、これらの芳香族オニウム塩を含有する組成物はジアゾニウム塩に比較し硬化性が乏しいという欠点を有し、又芳香族スルホニウム塩の場合は、硬化物の臭気が問題となっていた。かかる欠点を克服すべく、特開昭56-55420号公報等に、特定の基を有する芳香族スルホニウム塩が提案されている。しかし、上記の欠点は、いづれか解消されるものの十分ではない。又、光重合組成物の使用される分野が拡大するにつれて、市場の要求に対応するために、新規な光重合開始剤、それを含有する組成物の提供は重要である。

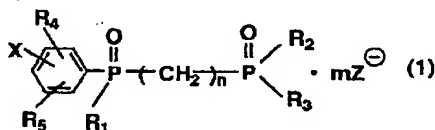
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、新規な光重合開始剤を開発し、これを用いた組成物は、保存安定性、相容性、硬化性に優れ、その硬化物は着色が少ないエネルギー硬化性組成物を提供することに成功した。すなわち、本発明は、

(1) 式(1)

【0005】

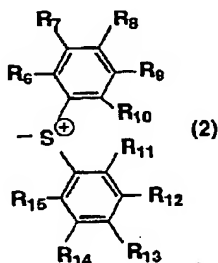
【化5】



【0006】(式中、Xは式(2)で示される基

【0007】

【化6】



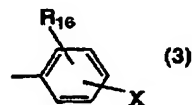
【0008】(式中、R₁、～R₁₅は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、C₁～C₂₀の構造中に、水酸基、エーテル基、エステル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基あるいはアリル基を有していても良い脂肪族基、フェニル基、フェノキシ基およびチオフェノキシ基のいずれかから選択された基であ

る。)

R₁、R₂及びR₃は、それぞれC₁～C₂₀の構造中にエーテル基、エステル基、カルバモイル基を有していても良い脂肪族基、シクロヘキシル基、ハロゲン化フェニル基、シアノフェニル基、ニトロフェニル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基、ベンジル基、ハロゲン化ベンジル基、シアノベンジル基、ニトロベンジル基、アルキルベンジル基、アルコキシベンジル基及び式(3)で示される基、

10 【0009】

【化7】



【0010】(式中、R₁₆、水素原子、C₁～C₂₀のアルキル基、C₁～C₂₀のアルコキシ基、ニトロ基及びシアノ基のいずれかから選択された基であり、Xは式

20 (1)中のXと同一である。)のいずれかから選択された基であり、R₄及びR₅は、それぞれ水素原子、で示されるスルホニウム塩。

(2) これら塩からなる光重合開始剤(B)及び

(3) カチオン重合性物質(A)と(2)項記載の光重合開始剤(B)を含有することを特徴とするエネルギー硬化性組成物及びその硬化物に関する。

【0011】本発明で用いるカチオン重合性物質(A)としては、例えば、エポキシ樹脂、スチレン、ビニルエーテル等のカチオン重合性ビニル化合物、更にはスピロオルソエステル、ビシクロオルソエステル、スピロオルソカーボナートのような環状エーテル類が挙げられる。

30 エポキシ樹脂としては、従来、公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、更にはエポキシド単量体類、エビスルファイド単量体類が挙げられる。ここで、芳香族エポキシ樹脂として例示すれば、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキシサイド付加体のポリグリシジルエーテルであって、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール化合物またはビスフェノール化合物のアルキレンオキシサイド

40 (例えば、エチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド、ブチレンオキシサイド等)付加体とエピクロロヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル類、ノボラック型エポキシ樹脂類(例えば、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂等)、トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル等が挙げられる。また、脂環式エポキシ樹脂として、具体的な例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシルメ

50

チル) アジペート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スビロ-3, 4-エポキシ) シクロヘキサノン-メタジオキサン、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル) エーテル、EHPE-3150 (ダイセル化学工業株式会社製、脂環式エポキシ樹脂、軟化点71℃) 等が挙げられる。

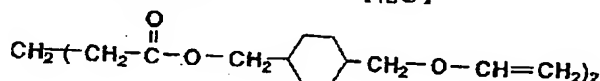
【0012】更に脂肪族エポキシ樹脂の例としては、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテルがあり、その代表例としては、1, 4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコ

ールに1種または2種以上のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド)を付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテルが挙げられる。更にエポキシド単量体類の例としては、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0013】カチオン重合性ビニル化合物としては、例えば、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサ-1, 4-ジメチロールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、

【0014】

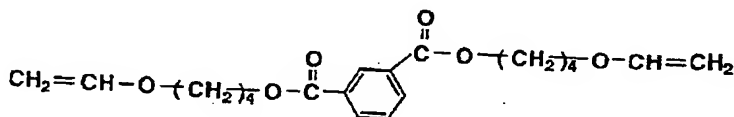
【化8】



【0015】及び

【0016】

【化9】

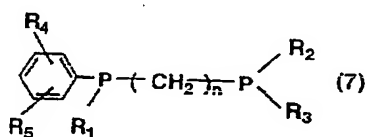


【0017】等が挙げられる。また、これらカチオン重合性有機材料は単独でも2種以上の混合物でもかまわない。

【0018】本発明で用いる一般式(1)で表されるスルホニウム塩としては、例えば、一般式(6)で表されるホスフィン化合物あるいは、一般式(7)で表されるホスフィンオキサイド化合物

【0019】

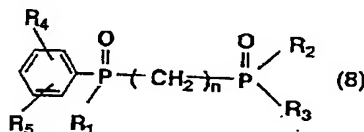
【化10】



【0020】(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ は、前記一般式(1)中の $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ と同一である。)

【0021】

【化11】



【0022】(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ は、前記一般式(1)中の $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ と同一である。)と置換または非置換

ジフェニルスルホキシド化合物を公知のスルホニウム塩の生成反応を利用する方法(以下1)法という)、2)相当する置換及び非置換のスルホニウム塩をあらかじめ合成し、その後、置換基を変換、導入する方法(以下2)法という)のいずれかにより合成することができる。先ず1)法を具体的に説明する。式(7)と式(8)で表されるホスフィン化合物(具体例としては、例えば、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1, 2-ビス(n-ブチルフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(n-ブチルフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(n-ブチルフェニルホスフィノ)ブタン、1-(n-ブチルフェニルホスフィノ)-4-(ジ-n-ブチルホスフィノ)ブタン、1-(ジフェニルホスフィノ)-4-(ジベンジルホスフィノ)ブタン、1-(メタトリルフェニルホスフィノ)-4-(ジメタトリルホスフィノ)ブタン、1-(パラトリルフェニルホスフィノ)-3-(パラトリルフェニルホスフィノ)プロパン、1-(4-メトキシフェニルホスフィノ)-2-(4-メトキシフェニルホスフィノ)エタン、1-(シクロヘキシルフェニルホスフィノ)-2-(シクロヘキシルフェニルホスフィノ)エタン、1-(4-ニトロフェニルホスフィノ)-4-(4-ニトロフェニルホスフィノ)

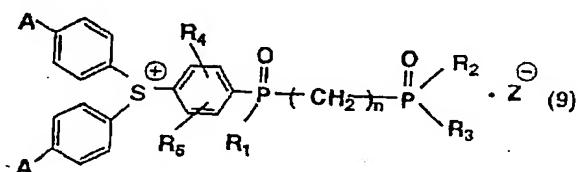
ノ)ブタン、1-(メタシアオフェニルフェニルホスフィノ)-3-(メタシアノフェニルフェニルホスフィノ)プロパン、1-(4-メチルベンジルフェニルホスフィノ)-4-(4-メチルベンジルフェニルホスフィノ)ブタン等)およびホスフィンオキシド化合物(具体例としては、例えば、1,2-エタンビス(ジフェニルホスフィンオキシド)、1,3-プロパンビス(ジフェニルホスフィンオキシド)、1,4-ブタンビス(ジフェニルホスフィンオキシド)、1,2-エタンビス(n-ブチルフェニルホスフィンオキシド)、1,3-プロパンビス(n-ブチルフェニルホスフィンオキシド)、1,4-ブタンビス(n-ブチルフェニルホスフィンオキシド)、ブタン-1-n-ブチルフェニルホスフィンオキシド-4-ジn-ブチルホスフィンオキシド、ブタン-1-ジフェニルホスフィンオキシド-4-ジベンジルホスフィンオキシド、ブタン-1-メタトリルフェニルフェニルホスフィンオキシド-4-ジメタトリルホスフィンオキシド、プロパン-1-メタトリルフェニルフェニルホスフィンオキシド-3-ジメタトリルホスフィンオキシド、1,3-プロパンビス(パラトリルフェニルフェニルホスフィンオキシド)、1,2-エタンビス(4-メトキシフェニルフェニルホスフィンオキシド)、1,2-エタンビス(シクロキシルフェニルホスフィンオキシド)、1,4-ブタンビス(4-ニトロフェニルフェニルホスフィンオキシド)、1,3-プロパンビス(メタシアノフェニルフェニルホスフィンオキシド)、1,4-ブタンビス(4-メチルベンジルフェニルフェニルホスフィンオキシド)、1,4-ブタンビス(N,N-ジイソブチルカルバモイルメチルフェニルホスフィンオキシド等を挙げることができる。)と置換または非置換ジフェニルスルホキシド化合物(例えば、ジフェニルスルホキシド、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、2,2'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、3,3'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、4,2'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、4,4'-ジブROMジフェニルスルホキシド、4,4'-ジクロロジフェニルスルホキシド、2,2',4,4'-テトラクロロジフェニルスルホキシド、4,4'-ジメチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジエチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジメトキシジフェニルスルホキシド、4-メチルチオジフェニルスルホキシド、4-フェニルチオジフェニルスルホキシド等)を公知の方法、例えば、脱水剤(例えば、五酸化リン、無水酢酸、濃硫酸等)と溶媒として、メタンスルホン酸やパーフルオロメタンスルホン酸等を用いて通常常温~100℃で縮合反応を行ない、次いでこれらの反応液を式(4)、式(5)又は式(6)をアニオン部分とするアルカリ金属塩(例えば、NaSbF₆、NaPF₆、NaAsF₆、NaBF₆、NaSbF₅OH、KSbF₆、KPF₆、KAsF₆、KSbF₅OH、Li

B(C₆F₅)₄、Li B(C₆H₄CF₃)₄、Li BF₂(C₆F₅)₂、Li B(C₆H₃F₂)₄等)の水溶液に滴下し、スルホニウム塩を得ることができる。上記に記載したスルホニウム塩を得る工程で一般式(7)で表されるホスフィン化合物中のリン原子は、酸化されホスフィンオキシドになるのである。一般式(7)で表されるホスフィン化合物からスルホニウム塩を得る工程では副生成物がやや多く、好ましくは、一般式(8)で表されるホスフィンオキシド化合物を出発原料とする方法である。

【0023】2)法を具体的に説明する。1)法で合成したスルホニウム塩、例えば式(9)

【0024】

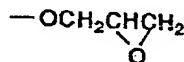
【化12】



【0025】(但し、式中R₁~R₅は式(1)中のR₁~R₅と同一でAはハロゲン原子、nは1~10、Zは前記式(4)、式(5)または式(6)で示される。)で示される化合物等の公知の方法、例えば、塩基性化合物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等)の存在下、大過剰のモノ又はポリアルコール類(例えば、メタノール、エタノール、カルビトール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,4-ブタンジオール、グリシドール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、アリルアルコール等)を通常室温~150℃で、必要に応じて、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤の存在下反応させることにより、前記ハライド化合物のハライド部が例えば

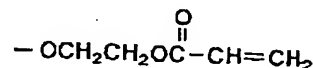
【0026】

【化13】



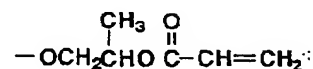
【0027】

【化14】



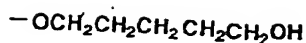
【0028】

【化15】



【0029】

【化16】























【0030】等の置換基に変換された硼酸塩を得ることができる。一般式(1)で示される化合物の代表例とし

ては、次表1の化合物を挙げることもできるが、これらに限定されるものではない。

【0031】

【表1】

No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	n	m	Z [⊖]	R ₆ ~ R ₁₅
1	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	2	1	SbF ₆ [⊖]	R ₆ ~ R ₁₅ = H
2	C ₄ H ₉		C ₄ H ₉	H	H	3	2	PF ₆ [⊖]	R ₈ , R ₁₃ = F R ₆ , R ₇ , R ₉ , R ₁₀ , R ₁₁ , R ₁₂ , R ₁₄ , R ₁₅ = H
3				H	CH ₃	2	1	SbF ₆ [⊖]	R ₈ , R ₁₃ = CH ₃ R ₆ , R ₇ , R ₉ , R ₁₀ , R ₁₁ , R ₁₂ , R ₁₄ , R ₁₅ = H
4				H	H	4	1	B(C ₆ F ₅) ₄ [⊖]	R ₈ , R ₁₃ = F R ₆ , R ₇ , R ₉ , R ₁₀ , R ₁₁ , R ₁₂ , R ₁₄ , R ₁₅ = H
5	C ₈ H ₁₇		C ₈ H ₁₇	H	H	4	2	B(C ₆ F ₅) ₄ [⊖]	R ₈ , R ₁₃ = OCH ₃ R ₆ , R ₇ , R ₉ , R ₁₀ , R ₁₁ , R ₁₂ , R ₁₄ , R ₁₅ = H
6	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	H	H	2	1	B(C ₆ F ₅) ₄ [⊖]	R ₈ , R ₁₃ = F R ₆ , R ₇ , R ₉ , R ₁₀ , R ₁₁ , R ₁₂ , R ₁₄ , R ₁₅ = H
7				H	H	4	2	SbF ₆ [⊖]	R ₈ , R ₁₃ = OCH ₂ CH ₂ OH R ₆ , R ₇ , R ₉ , R ₁₀ , R ₁₁ , R ₁₂ , R ₁₄ , R ₁₅ = H
8				H	H	3	1	PF ₆ [⊖]	R ₈ , R ₁₃ = Cl R ₆ , R ₇ , R ₉ , R ₁₀ , R ₁₁ , R ₁₂ , R ₁₄ , R ₁₅ = H
9				H	H	2	1	SbF ₆ [⊖]	R ₈ , R ₁₃ = OCH ₂ CH ₂ OCCH=CH ₂ R ₆ , R ₇ , R ₉ , R ₁₀ , R ₁₁ , R ₁₂ , R ₁₄ , R ₁₅ = H
10				H	H	4	1	PF ₆ [⊖]	R ₈ , R ₁₃ = Br R ₆ , R ₇ , R ₉ , R ₁₀ , R ₁₁ , R ₁₂ , R ₁₄ , R ₁₅ = H

【0032】本発明の硬化性組成物は、100重量部のカチオン重合性物質(A)に対して通常0.01~20重量部により好ましくは0.1~10重量部の前記の式(1)で示されるスルホニウム塩(B)を必須の成分とするが適当な割合は、カチオン重合性物質やエネルギー線の種類、照射量、所望の硬化時間、温度、湿度、塗膜厚などさまざまな要因を考慮することによって決定される。カチオン重合性物質へのスルホニウム塩の溶解を容易にするため、あらかじめスルホニウム塩を溶剤類(例えば、プロピレンカーボネート、カルビトール、カルビトールアセテート、ブチロラクトン等)に溶解し使用することができる。本発明の硬化性組成物は、カチオン重合性物質及びスルホニウム塩を混合、溶解あるいは混練等の方法により調製することができる。

【0033】本発明の硬化性組成物は、紫外線等のエネルギー線を照射することにより0.1秒~数分後に指触乾燥状態あるいは溶媒不溶性の状態に硬化することかできる。適当なエネルギー線としては、スルホニウム塩またはスルホキソニウム塩の分触を誘発するエネルギーを有する限りいかなるものでもよいが、好ましくは、高、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、殺菌灯、レーザー光などから得られる2000オングストローム~7000オングストロームの波長を有する電磁波エネルギーや電子線、X線、放射線等の高エネルギー線を使用する。エネルギー線への暴露は、エネルギー線の強度によるが、通常は0.1秒~10秒程度で十分である。しかし比較

的厚い塗装物についてはそれ以上の時間をかけるのが好ましい。エネルギー線照射後0.1秒~数分後には、ほとんどの組成物はカチオン重合により指触乾燥するが、カチオン重合反応を促進するために加熱を併用することもある場合は好ましい。本発明の組成物には、さらにカチオン重合を損わない範囲で希釈のための溶剤や、改質のための非反応性の樹脂や(メタ)アクリル酸エステル化合物(例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステルポリ(メタ)アクリレート等のオリゴマーや、2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等のモノマー等)を配合することができる。(メタ)アクリル酸エステル化合物を使用する場合には、光ラジカル重合開始剤(例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、アセトフェノンジメチルケタール、ベンゾイルメチルエーテル等)を使用するのが好ましい。また例えば、電気特製を改良する目的などのため有機カルボン酸や酸無水物を使用したり、あるいはゴム弾性をもたせるなどの目的でポリマーその他の可とう性アプレポリマーを混合することができる。

【0034】本発明の組成物は、通常透明な液状として

使用されるものであるが、用途によっては不活性な顔料、染料、充填剤、静電防止剤、難燃剤、消泡剤、流動調整剤、増感剤、促進剤、光安定剤等を混合して用いられる。本発明の組成物は金属、木材、ゴム、プラスチック、ガラス、セラミック製品等に使用することができる。さらに本発明の具体的な用途としては、塗料、コーティング剤、インキ、レジスト、液状レジスト、接着剤、成形材料、注型材料、パテ、ガラス繊維含浸剤、目止め剤等が挙げられる。

【0035】

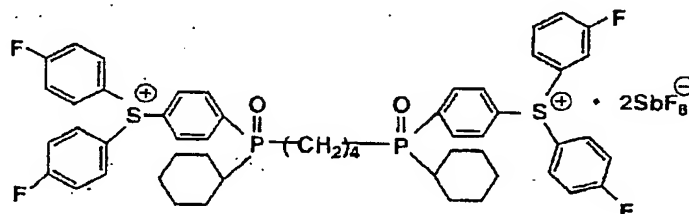
【実施例】以下、本発明の実施例により具体的に説明する。なお、実施例中の部は、重量部である。

【0036】(式(1))で表されるスルホニウム塩の合成例)

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	45.15	45.11
水素	3.95	3.93
イオウ	4.62	4.63
リン	4.49	4.47
アンチモン	17.56	17.59
フッ素	21.94	21.95

この製造方法に基づいて構造式

【0037】



【0038】のスルホニウム塩を得た。

【0039】実施例2

ブタン-1-n-ブチルフェニルホスフィンオキシサイド-4-ジn-ブチルホスフィンオキシサイド10部、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド6.0部及び濃硫酸50部を仕込み、60℃に加熱し5時間反応を行ない、次いでこの反応液を水800部で希釈し不溶解物

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	58.02	57.98
水素	6.85	6.81
イオウ	4.57	4.55
リン	13.22	13.19
フッ素	21.56	21.58

この製造方法に基づいて構造式

【0040】

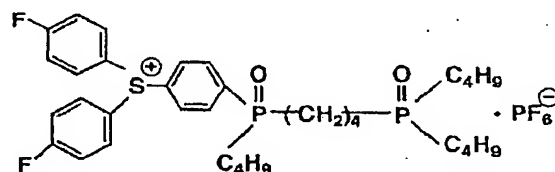
【化18】

実施例1

1,4-ブタンビス(シクロヘキサンフェニルホスフィンオキシサイド)9.4部、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド10部、無水酢酸10部及び濃硫酸50部を仕込み、60℃に加熱し約5時間反応を行ない、次いでこの反応液を水800部で希釈し、不溶解物をろ別し水層にKSbF₆ 11.5部を添加し、次に25% NaOH水溶液でpHを7まで中和し白色の析出物をろ別し、白色析出物を溶剤(アセトン20部とメタノール80部の混合溶剤)200部に溶解し、次にこれに水200部を加え析出物をろ別、乾燥し白色固体19.3部を得た。得られた生成物の融点は175~178℃で元素分析値は次のとおりであった。

【化17】

をろ別し水層にKPF₆ 4.8部を添加し、次に25% NaOH水溶液でpHを7まで中和し白色の析出物をろ別し、白色析出物を溶剤(アセトン20部とメタノール80部の混合溶剤)200部に溶解し、これに水200部を加え、白色固体13部を得た。得られた生成物の融点は156~159℃で元素分析値は次のとおりであった。



【0041】のスルホニウム塩を得た。

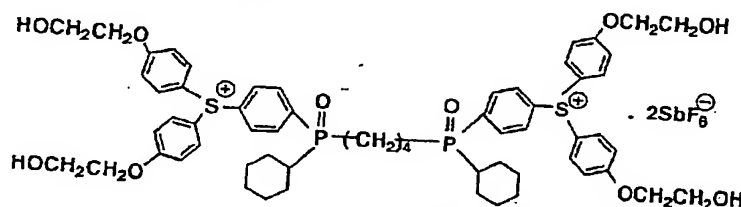
【0042】実施例3

実施例1で得た化合物10部、水酸化ナトリウム0.8部、エチレングリコール100部を仕込み、60℃で24時間反応し、その後水中に注ぎ込み析出した白色固体をろ過、乾燥し、常温で固体の生成物を得た。生成物の

構造式は下記のものであり元素分析の結果は計算値にほぼ一致した。

【0043】

【化19】



【0044】実施例4

実施例2で得たスルホニウム塩20部をアセトン200部に溶解させたものに、アセトン200部中にテトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸リチウム19.5部を含有させた溶液を添加し、この混合物を48時間、2

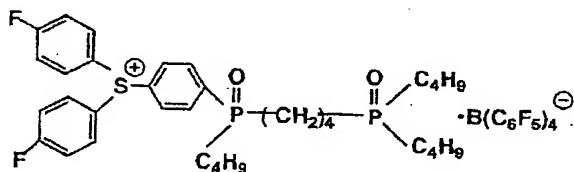
5℃で攪拌し、次いで生成したLiPF₆を除去するためにろ過した。アセトンを蒸発させて、白色固体30部を得た。得られた生成物の融点は166~170℃で元素分析値は次のとおりであった。

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	53.64	53.61
水素	3.72	3.69
イオウ	2.45	2.47
リン	4.79	4.77
硼酸	0.83	0.83
フッ素	32.13	32.16

この製造方法に基づいて構造式

【化20】

【0045】



【0046】のスルホニウム塩を得た。

(組成物の実施例)

実施例5~8、比較例1~4

表2に示す配合組成(数値は重量部である。)に従ってエネルギー線硬化性組成物を配合し、混合溶解した。これを、アルミテストパネル上に5μの厚さに塗布し、高圧水銀灯(80w/cm²)で8cmの距離から紫外線を照射し、硬化させた。調整された組成物の透明性、保存安定性、指触乾燥性、硬化塗膜の光沢、着色について試験した。それらの結果を表2に示す。

【0047】透明性: 組成物の透明性を目視判定した。

○・・・完全に透明である。

△・・・わずかににごりあり。

×・・・白ダクしている。

××・・・すぐに分離する。

保存安定性: 組成物を40℃で3ヶ月間保存し、安定性を調査した。

○・・・全く変化していない

△・・・やや増粘している

×・・・ゲル化している

指触乾燥性: 指触乾燥するまでの照射量(mJ/cm²)を測定した。

光沢: 指触乾燥するまでの照射量(mJ/cm²)を照射した後、硬化塗膜の表面を目視判定した。

○・・・光沢が良好である

△・・・ややくもりがある

×・・・全く光沢がない

着色: 塗布面に1000mJ/cm²照射した後、硬化塗膜の着色の状態を観察した。

○・・・全く着色がない

△・・・わずかに着色あり

×・・・着色あり

××・・・着色が強い

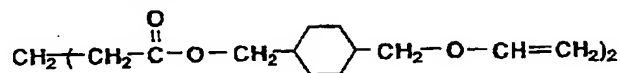
【0048】

【表2】

	実施例				比較例			
	5	6	7	8	1	2	3	4
実施例1で得た光重合開始剤	1.5							
実施例2で得た光重合開始剤		1.5						
実施例3で得た光重合開始剤			1.5					
実施例4で得た光重合開始剤				1.5				
化合物1 * 1					1.5	1.5		
化合物2 * 2							1.5	1.5
ポリエステルジビニルエーテル* 3		50		50		50		50
シクロヘキサンジメチロールジビニルエーテル		50		50		50		50
セロキサイド2021 * 4	80		80		80		80	
EHPE-3150 * 5	20		20		20		20	
透明性	○	○	○	○	○	××	○	××
保存安定性	○	○	○	○	○	—	○	—
指触乾燥性 (mJ/cm ²)	20	15	20	10	75	—	35	—
光沢	○	○	○	○	○	—	○	—
着色	○	○	○	○	×	—	×	—

【0049】注) * 1 化合物1: ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート

* 2 化合物2: 4, 4'-ビス〔ビスフェニルスルホニオ〕フェニルスルフィドビスヘキサフルオロホスフェ



【0051】* 4 セロキサイド 2021: ダイセル化学工業(株)製、脂環式エポキシ樹脂

* 5 EHPE-3150: ダイセル化学工業(株)製、脂環式エポキシ樹脂

表2の結果から明らかなように、本発明の光重合開始剤を含有した組成物は、相容性、保存安定性に優れ、透明で硬化性に優れ、硬化塗膜の光沢が良好であり、硬化塗

膜の着色も小さい。

【0052】

【発明の効果】本発明の光重合開始剤を含有したエネルギー線硬化性組成物は、相容性、保存安定性に優れ、透明で硬化性に優れ、硬化塗膜の光沢が良好で、硬化塗膜の着色も小さく、優れた物性の硬化物をあたえる。

